

等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times \quad (5)$$

(ここで (1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①, ②, ③, ④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルシロキサンおよび、またはトリアリルアスレートを含むことを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

- 4 -

平均置換率=

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシロキサンおよび/またはトリアリルアスレートを含有しており、(a) と (b) との和を基準として (a) 成分が98~40重量%、(b) 成分が2~60重量%であることを特徴とする硬化性複合材料。

Q'—(—CH₂—CH₂—)_n—H (I)
(式中、nは3~6の整数であり、J' は一般式



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁~R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ R₁~R₄ は同一でも異なっているもよい)

- 6 -

たは、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わし、Q' と結合した3~6のポリフェニレンエーテル単位を同じでも異なっているもよい。)

2) 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.5 モル%以上50モル%以下である請求項1記載の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

3) クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフ・フィーによる分析で、①2-メチルフェニル、②2,6-ジメチルフェニル、③2,4-ジメチルフェニル、④2,4,6-トリメチルフェニル、および⑤トリアリルシロキサンおよび/またはトリアリルアスレートが熱分解性生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不

- 3 -



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁~R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ R₁~R₄ は同一でも異なっているもよい。)

4) 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であって、該硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a) 下記一般式(I) から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

- 5 -

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平4-88055

⑦ Int. Cl.⁸ 08 L 71/12 08 B 32 B 15/08 08 K 5/2477 08 F 29/02
⑧ 特許庁 9157-4J 7148-4F 6122-4F 6917-4J
⑨ 特許庁 9157-4J 7148-4F 6122-4F 6917-4J
⑩ 特許庁 9157-4J 7148-4F 6122-4F 6917-4J

⑪ 発明の名称 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、並びにこれを用いた複合材料および積層体

⑫ 発明者 片寄 照雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社

⑬ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑭ 代理人 井理士 野崎 株式会社

⑮ 特許請求の範囲 請求項の範囲 7 (全27頁)

和を基準として (a) 成分が98~40重量%、(b) 成分が2~60重量%である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

$$Q'—(—CH_2—CH_2—)_n—H \quad (I)$$

(式中、nは3~6の整数であり、J' は一般式



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁~R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ R₁~R₄ は同一でも異なっているもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、Q' は一般式(II)から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

- 2 -

1. 発明の名称

硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、並びにこれを用いた複合材料および積層体

2. 特許請求の範囲

1) (a) 下記一般式(I) から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率=

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシロキサンおよび/またはトリアリルアスレートを含有する樹脂組成物であり、(a) と (b) との

- 1 -

ポリフェニレンエーテルが示されている。これは、2,6-ジメチルフェニールの置換体を用いて該置換体のメチル基をビニル基に変換するか、またはフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。すなわち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の炭素鎖やエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合するため、硬化後は可塑性に不足し、極めて脆い材料となつて実用に耐えない。またこのポリマーは炭化反応性が低く、炭化に300℃以上の高温を必要とするという欠点を持っている。

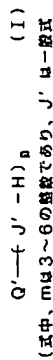
以上のような問題を解決するため、本発明者らは先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三価結合あるいは二価結合を含むポリフェニレンエーテルを説明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素樹脂やハロゲン置換炭化水素樹脂に不溶であり優れた誘電特性を持つことを思い出した(特開第62-224146号、

- 15 -

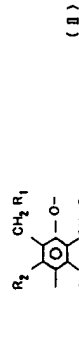
次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートと含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との和を基準として(a)成分が38~40重量%、(b)成分が2~60重量%である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。



(式中、mは3~6の整数であり、J' は一般式



- 17 -

同62-224147号、同62-289459号、同62-289460号、同63-271983号を参照)。しかしながらこれらの硬化体は、トリクロエチレンで蒸留すると不溶ではあるものの酸や塩が生成するため、プリント基板材料として使用するにはなお耐薬品性の改善が不十分であるという問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を保持しつつ、耐薬品性のより一層改善された新規な硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上述のような問題を解決し、樹脂材料として好適な材料を得べく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到った。本発明は次に述べる5つの発明より構成される。

すなわち本発明の第1は、
(a) 下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であって、

- 16 -

(ここで、R₁、R₂、R₃ およびR₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁ ~ R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁ ~ R₄ は同一でも異なっている。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、Q' は一分子中に3~6個のフェニル性水酸基を持ち、フェニル性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する3~6官能性フェニル化合物の残基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わし、Q' と結合した3~6のポリフェニレンエーテル樹脂は同じでも異なっている。)

本発明の第2は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、②-

- 18 -

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式(II)で表わされる単位及び、トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートを含むことを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であって、該硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)前記一般式(I)から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートとを含有しており、

- 20 -

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該硬化複合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートを含むことを特徴とする硬化複合材料を提供する。

最後に本発明の第5は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが密着された硬化複合材料と金属箔とから成る積層体であって、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂

- 22 -

メチルフェニール、②,6-ジメチルフェニール、②,4-ジメチルフェニール、②,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルムにより23℃で12時間処理した時のクロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該

- 19 -

(a) と(b) の和を基準として (a)成分が38~40重量%、(b)成分が2~60重量%であることを特徴とする硬化性複合材料を提供する。

本発明の第4は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化複合材料であって、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、②-メチルフェニール、②,6-ジメチルフェニール、②,4-ジメチルフェニール、②,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times$$

- 21 -

る。

一般式 (I) の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂の分子組については特に制限されず、

低分子固体から高分子固体まで使用できるが、特に30℃、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の樹脂組成物を得るに当たっては、一般式 (I) の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパギル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の範囲にあることが好ましく、より好適には0.5モル%以上50モル%以下の範囲である。ここで言う平均置換率とは、フェニル基の全7個位に対するアリル基および/またはプロパギル基の全モル数の比として定義され、最大で400モル%である。平均置換率が0.1モル%を下まわると前述するキヤスティング法による成膜性が低下したり、硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。また100モル%を超えると硬化膜において

樹脂の層の充填材や添加剤を配合することができ、充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、炭素、ガラスビーズ、ガラス中空球などを挙げる事ができる。また添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などを配合することができ、またこの樹脂組成物は、後述するように熱硬化の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で触媒としてラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。開始剤の好ましい量は、(a)成分と(b)成分の和100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量部の範囲である。開始剤が0.1重量部未満では硬化が十分行われず、耐薬品性が不十分となるので好ましくない。逆に10重量部を超えると、開始剤が残存して耐電特性を低下せたり脆い材料となるため

好ましくない。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシライド、クメンハイドロパーオキシライド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ジハイドロパーオキシライド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-プロチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-1-プロチルパーオキシライド、1-プロチルクロミルパーオキシライド、 α 、 α' -ビス(1-プロチルパーオキシ-m-インプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-プロチルパーオキシ)ヘキシン、ジクミルプロタレート、1-プロチルパーオキシシロキシルプロタレート、1-プロチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(1-プロチルパーオキシ)アタン、2,2-ビス(1-プロチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキシライド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシライド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルアタンもラジカル開始剤として利用できる。

- 35 -

上記の成分を溶液混合する際用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロエチレンなどのハロゲン置換炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などのうちから選んだ単独または混合溶媒が挙げられる。これらの溶媒中に溶かしたり分散せたりした上記の樹脂組成物をキヤスティング法によりフィルム状に成形することができ、

このようなキヤスティング法以外の成形方法としては通常の加熱溶融による方法が挙げられ、インジェクション成形、トランスファー成形、押出成形、プレス成形等の方法が利用される。加熱溶融の温度は、樹脂組成物のガラス転移温度以上硬化開始温度以下の範囲で選ばれる。一般式 (I) で表わされる硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂の場合、アリル基および/またはプロパギル基の効果により、これらの官能基を持たないポリフェニレンエーテルと比較してガラス転移温度が約100℃~約210℃と大層低く、熱成形に有利である。さらには本発明の樹脂組成

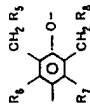
- 37 -

-502-

Q⁺—J⁺—H)。

(式中、mは3~6の整数であり、J⁺は一

般式



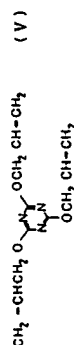
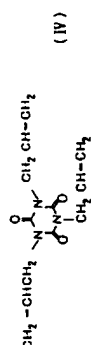
(ここで、R₅、R₆、R₇およびR₈は各々独立に水素原子またはアリル基であり、R₅~R₈の少なくとも1つはアリル基であり、かつR₅~R₈は同一でも異なってもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル類であり、Q⁺は前記3~6官能性フェニル化合物の残基および/または、アリル基で置換されたQを表わす。) から実質的に構成されるアリル置換ポリフェニレンエーテルの二重結合にハロゲンを付加させる工程および金属アミドで置換ハロゲン化水素させる工程より成る方法を提供することができ

- 31 -

非常に低くなるのでやはり好ましくない。

本発明の第1である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の (b)成分として用いられるトリアリルインシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートとは、次の構造式で表される3官能性モノマーである。



物においては、トリアリルインシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートが可塑剤としての効果も発現するため、ガラス転移温度は80~160℃の範囲となり、低温においても顕著な流動性が認められ、熱成形に一面有利となっている。

本発明の樹脂組成物を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができ、加熱による場合に限定するものではないが、温度は100℃~350℃、より好ましくは150℃~300℃の範囲であり、開始剤の分解速度に応じて選ばれる。また時間は1分~5時間程度、より好ましくは1分~3時間である。この硬化反応の程度は示差走査熱分析や赤外線吸収(以下IRと略称する)スペクトル法により追跡することが可能である。

以上述べた本発明の第1である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1にキヤスティング法による成膜性に優れている点にある。通常のポリフェニレンエーテルでは溶融成膜性がほとんど認められな

- 33 -

-501-

- 36 -

- 38 -

いのに対し、本発明の樹脂組成物では平均で表面にべたつきのないフィルムが得られ、取り扱いが容易である。第2の特性は貯蔵安定性に優れる点であり、溶液またはフィルム状でゲル化するこゝとなく長期保存可能である。そして第3の特性は、ガラス転移温度が低く柔軟性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。

次に本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物について説明する。この硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1として述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポリフェニレンエーテルおよび、トリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアスレートから成る組成物を硬化させたものであるという点については、例えばIRスペクトル法、固体の高分解能核磁気共鳴(以下NMRと略称する)スペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解

- 39 -

はそれぞれ熱分解成分①～⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。上記の熱分解生成物のうち①～④はポリフェニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成量に比例して例えば、Journal of Applied Polymer Science誌、第22巻、2891頁(1978)に詳細に報告されている。

本発明の第1として説明した硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のトリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアスレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①～④の生成量に対する⑤の生成量が相対的に減少する。先の不等式で計算される⑤が0.05未満の場合には、トリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレート⑤の値が不足し、樹脂組成物の改善が不十分となると好ましくない。逆に不等式の⑤が40を超えるとき、樹脂特性が低下したり脆い材料となると好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられる熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限

- 41 -

ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実現することができ。特に熱分解ガスクロマトグラフィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフェニレンエーテルを用いた類似の硬化体の区別も容易に行える。

すなわち、本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間熱分解すると、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートの5種類ないしは6種類の熱分解生成物が生成し、これらの生成物の間には

$$\frac{0.05 \leq (1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4) + 100 \leq 40} \times (5) \quad (5)$$

という関係が常に成立する。ここで(1)～(5)

- 40 -

定されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱昇昇法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用可能である。特に高周波誘導加熱法(キュービコイントロイライザー)は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。

熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間加熱すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアーガスと共通で利用できる。熱分解される際の試料の形状としては、円筒性をよくする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分離でき、よく、特に限定されるものではないが、メチルシリコン系の非極性カラムないしはこれと同等程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特

- 42 -

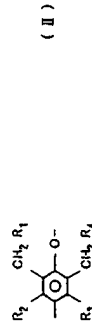
に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム強度についても特に限定する趣旨はないが、蓋部付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇温するのが分析時間が短縮できて有効である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱伝導型検出器(TCD)と水素化イオン化型検出器(FID)であり、質量分析装置(MS)と接続して熱分解GC/MSとして利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代りに用いることもできる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造を解析する手法として熱分解ガスクロマトグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホルム抽出物の解析である。本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホル

- 43 -

ムの代りにクロロホルムを用いて行うこともできるが、この場合抽出物のクロロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその構造を知ることが可能である。本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートが含まれる。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはアロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっていてもよい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニ

- 45 -

ム抽出率より決定できる。ここで言うクロロホルム抽出率は、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルム中に23℃で12時間浸漬して得られる固であり、樹脂組成物のクロロホルム浸漬後の量を基準として次式に従って計算される。

$$\text{クロロホルム抽出率} = \frac{\text{クロロホルム浸漬後の量} - \text{浸漬前の量}}{\text{クロロホルム浸漬前の量}} \times 100(\%)$$

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に5重量%を超えるときは耐薬品性が不十分であり好ましくない。クロロホルムに浸漬させる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルム

- 44 -

レンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のうち硬化過程において硬化反応に十分参与できなかった成分が抽出されたものである。しかし、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必ずしもその硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけではなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートの比率は問わない。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率についても、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではない。さらに、(a)成分中のQ'で表わされる水素または2官能性フェノール化合物の残基については、抽出物中に残留できてよく確認できなくとも構わない。これらのクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造装置の手段としては、前述の通りNMRスペクト

- 46 -

ル法が有効であるが、その中でも特に¹³C-NMR法が有効である。またIRスペクトル法も利用でき
る。

以上述べてきた本発明の第2である酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1は、その優れた耐薬品性である。トリアルイルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレートを含まないポリフェニレンエーテルのみの酸化体が、トリクロロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外観の酸化が著しいのに対し、本発明の酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の変化も認められなかった。また第2の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた耐電特性（低誘電率、低誘電正接）が損われていないことであり、プリント基板等の材料として有用である。さらに本発明における酸化反応は、酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアルイルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレート中のアリ

- 47 -

以上明して用いられる。

本発明の第1に示した酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と上記の基材を重合化する方として、熱重合組成物を前述のハロゲン置換酸化水素や芳香族炭化水素などのうちから選んだ溶媒または混合溶媒に溶解させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬（ディッピング）または塗布によって行なわれる。

含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物や溶媒の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂組成物に調整することも可能である。本発明の酸化性重合材料に通じた樹脂組成は、本発明の第1の酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と同様、(a)成分の酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂が98~40重量%、(b)成分のトリアルイルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレートが2~60重量%の割合であり、前述の開始剤がさらに第3の成分と

- 49 -

--505--

ル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生成物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

次に本発明の第3である酸化性多官能重合材料について説明する。この酸化性重合材料は、本発明の第1として述べた酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる重合材料である。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマツト、リファイニングマツトなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその複合組成物もしくは天然の繊維繊維；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス複合繊維などの天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種

- 48 -

して配合してもよい。開始剤の好ましい量は本発明の第1と同様で、(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。開始剤の他に目的に応じて前述の充填材や添加剤を配合することもできる。

本発明の酸化性重合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に好ましく、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくすると重合材料の硬化後の寸法安定性及び強度が不十分であり、また基材の寸法安定性及び強度が不十分であり、また重合材料が90重量%より多くなると重合材料の電気特性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第3である酸化性重合材料の特徴としては、本発明の第1として述べた酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのまゝあてはまる。すなわち、その第1の特徴は優れた耐薬品性、表面の平滑性、べたつきの

- 50 -

無い取扱い性の良さであり、第2に貯蔵安定性であり、第3に優れた熱成形性である。

次に本発明の第4である酸化重合材料について説明する。この酸化重合材料は、本発明の第2として述べた酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる重合材料であり、特に限定するものではないが、本発明の第3の酸化性重合材料を加熱等の方法により硬化することによって得ることができる。例えば酸化性重合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を密着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの酸化重合材料を得ることができる。熱硬化に際して、本発明の第1として述べた酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の酸化性重合材料と組み合わせて用いてもよい。また一度接着硬化させた酸化重合材料と酸化性重合材料および/または酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を組み合わせて新たな重合体の酸化重合材料を得ることも可能である。熱重合と酸化は、通常熱プレスを用い同時

- 51 -

基材との重合材料であるので、本発明の第2で説明した酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができる。すなわち、本発明の酸化重合材料の樹脂成分は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とからなる酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、酸化重合率以上5重量%以下であり、かつクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成分で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および

- 53 -

--506--

に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。即ち、予め樹脂成形して得た未硬化あるいは半硬化の重合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度100~350℃で、圧力0.1~1000kg/cm²、時間1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度150~300℃で、圧力1~500kg/cm²、時間1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の酸化重合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に好ましく、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5%より少なくすると酸化重合材料の寸法安定性及び強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると酸化重合材料の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の酸化重合材料は、本発明の第2として述べた酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と

- 52 -

(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。）

かつ該酸化重合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアルシルシアヌレートおよび/またはトリアルシルシアヌレートを含有することを特徴としている。



(ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁~R₄の少なくとも1つは水素以外で

- 54 -

あり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい。）

熱分解ガスクロマトグラフによる分析の方法やクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の解析手法等については、本発明の第2の項で述べた通りである。

以上述べた本発明の第4である硬化発合材料の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の特徴がそのままである。すなわち、その第1の特徴は優れた耐腐蝕性であり、第2の特徴は優れた耐熱特性であり、第3に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化発合材料はハンダ耐熱性に優れており、260℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を繰り返しても何ら外観の変化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れた材料である。これらの特徴はいずれも、この硬化発合材料がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

で精製し、新たな樹脂組成物の樹脂体を得ることも可能である。金属箔の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

樹脂成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ別段階で行ってもよい。即ち、予め樹脂成形として得た未硬化あるいは半硬化の樹脂体を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度100〜350℃、圧力0.1〜1000kg/cm²、時間1分〜5時間の範囲、より好ましくは、温度150〜300℃、圧力1〜500kg/cm²、時間1分〜3時間の範囲で行えばよい。

本発明の樹脂体における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5〜90重量%、より好ましくは10〜80重量%、さらに好ましくは20〜70重量%に對し、樹脂成分を95〜100重量%、より好ましくは90〜20重量%、さらに好ましくは80〜30重量%とするのがよい。基材が5

量に本発明の第5である樹脂体について説明する。この樹脂体は、本発明の第4として上で説明した硬化複合体と金属箔とから成る樹脂体である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5〜200μm、より好ましくは5〜100μmの範囲である。

本発明の樹脂体を得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば本発明の第3の硬化性複合体と金属箔を目的に定じた樹脂組成物で接着剤を合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に硬化を行うことによって得ることができ、この際金属箔は、表面に張りつめることもでき、中間層として用いることもできる。また本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上

述の硬化性複合材料と組合わせて用いてもよい。さらには、一度接着硬化させた樹脂体と、あるいは樹脂体と金属箔を上記硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物や硬化性複合材料を介し

%より少なくなくと樹脂体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると樹脂体の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の樹脂体は、本発明の第4として述べた硬化複合材料と金属箔とから成る樹脂体であるが、その特徴および分析方法は本発明の第4の項で述べた通りである。

以上述べた本発明の第5である樹脂体の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴および上記本発明の第4の硬化複合体の特徴がそのまま当てはまる。すなわち、その特徴の第1は優れた耐腐蝕性であり、第2は優れた耐熱特性であり、第3は均一でポイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の樹脂体は金属箔との接着性にも優れていた。以上の特徴はいずれも、この樹脂体がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

(実施例)

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例1〜7

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

一般式(I)に示した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表1に示すようなアリル基置換ポリフェニレンエーテルを合成した。合成法はいつでも同様であるが、代表例として実施例3について説明する。

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度 η_{sp}/C が0.57である3官能性ポリフェニレンエーテル[トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンと2,6-ジメチルフェノールから重合したもの、以下PPE-1と略称する]350gをテトラヒドロフラン(以下THFと略称する。)1.0ℓに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5モル/l、ヘキサン溶液)390ccを加えて室温雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてア

(日本油化学工業(株)ヘキシン25)0.18gをトリクロロエチレン120ccに溶解して23℃にてキャストティング法により成形した。このフィルムの厚みは約100μmで、表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。

他の実施例についても同様に、日本油化学工業(株)ヘキシン25を開始剤として用いキャストティング法によりフィルム状の樹脂組成物を得た。いずれも成膜性に優れ、平滑でべたつきのないフィルムが得られた。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れたものであった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚重ね合わせ、真空プレスにより室温から280℃まで加熱圧縮し、280℃で30分間保持後、冷却して厚さ約1mmのシート状硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得た。

いずれの実施例についてもフィルムのガラス転移

リプロマイド30ccを加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。最後に水2.8ℓとメタノール2.8ℓの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を5回繰り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を得た。¹H-NMRにより求めたアリル基の平均置換率は10%であった。また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度 η_{sp}/C は0.61であった。

実施例1、2及び4〜7に於いてもn-ブチルリチウムとアリルプロマイドの量を変えることによりアリル基の平均置換率の異なるポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表1に示した組成で樹脂組成物を調製した。実施例3を例にとりてその方法を説明する。

平均置換率10%のアリル基置換PPE-1 5.4g、トリアルリルシシアヌレート(以下TAICと略称する) 0.6g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

温度が低く流動性に悪れていたため、プレス成形は容易であった。得られたシート状硬化物の特性を表2にまとめ、各物性の測定は次に述べる方法により行った。

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

シートの一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に23℃で12時間浸漬して、その前処理の面から次式に従って求めた。

$$\frac{\text{クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の重量} - \text{クロロホルム浸漬前の重量}}{\text{クロロホルム浸漬前の重量}} \times 100(\%)$$

2. フェノール系とTAICの熱分解生成物

シート状硬化物の微粉末を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析することにより求めた。熱分解

ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

(熱分解装置)

日本分析工業 キュリーポイントパイロ

ライザー JHP-35

オーブン温度 300℃

熱分解条件 590℃、4秒

ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A

カラム J & W社 DB-1

0.25mm I.D. × 30m

カラム温度 50℃より10℃/分で昇温

キャリアーガス He

検出器 FID

ガスクロマトグラフのピークの固定は、市販の試薬を標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびFT-IRスペクトルを比較することにより行った。

フェノール類とTAICの熱分解生成比は次式に従って計算した。

- 63 -

5. 誘電率、誘電正接

1 MHzで測定を行った。

いずれの実施例についても耐トリクロロエレン性は良好であり、誘電特性に優れていた。

一方、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造を確認するためには下のような解析を行った。まず炭酸未処理した硬化体のFT-IR (基酸反法) を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その主成分ピークの帰属は次の通りであった。

$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{as}}, \text{CH}_3, \text{CH}_2$ (3027~2862 cm^{-1})

$\nu_{\text{as}}, \text{C}-\text{C}$ (1603 cm^{-1})

$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ (1470 cm^{-1})

$\nu_{\text{as}}, \text{C}-\text{C}$ (1381 cm^{-1})

$\delta_{\text{as}}, \text{CH}_3$ (1381 cm^{-1})

$\nu_{\text{as}}, \text{O}-\text{C}$ (1190 cm^{-1})

同時に1700 cm^{-1} にTAICに起因するカルボニル基の吸収が確認された。

次に硬化物の酸粉末を重クロロホルム(CDCI₃)中に23℃で12時間浸漬し、クロロ

- 65 -

フェノール類とTAICの熱分解生成比 =

(5)

$$\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100$$

(式中、(1)は2-メチルフェノールの、(2)は2,6-ジメチルフェノールの、(3)は2,4-ジメチルフェノールの、(4)は2,4,6-トリメチルフェノールの、(5)はTAICのそれぞれピーク面積を表わす。)

3. ガラス転移温度

示差走査熱量計 (DSC) により求めた。

4. 耐トリクロロエチレン性

シート状硬化物を約15mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

重量増加 =

$$\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

- 64 -

ホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この重クロロホルム溶液をNMR (いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル類と2種類のアリル基が確認された。このうち一方のアリル基は、樹脂組成物の原料として用いた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基と化学シフトが一致した。もう一方のアリル基はTAICのアリル基であった。主成分ピークの帰属は次の通りである。

1.9 ~ 2.2ppm (PPEのメチル基)

4.5ppm (TAICの-CH₂CH=CH₂)

4.8 ~ 5.0ppm (PPEの-CH₂CH=CH₂)

5.2 ~ 5.4ppm (TAICの-CH₂CH=CH₂)

5.6 ~ 6.0ppm (TAICおよびPPEの-CH₂CH=CH₂)

- 66 -

6.3 ~ 6.5ppm (PPEのフェニル基)

比較例1~3

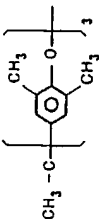
表1に示したように、比較例1ではPPE-1をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例2および3では、PPE-1に実施例3と同じ方法でアリル基を0.05%導入したものをを用いた。実施例1~7と同じ方法で樹脂組成物の成膜を試みたが、いずれも固かなひび割れが多数でフィルム状にはならなかった。乾燥温度を23℃→50℃に変更することにより成膜は可能となったが、表面の平滑なフィルムは得られなかった。

このフィルムを用いて実施例1~7と同じ方法で熱硬化と硬化物の物性測定を行った。結果を表2にまとめた。いずれの場合もアリル基の効果が無いからいはいは不十分なため、実施例と比較して耐トリクロロエチレン性が悪かった。

(以下余白)

- 67 -

表 1 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(1)

	硬化性 P P E の 構 造				樹脂 組 成 (重量%)			成膜性
	Q	置換基	置換率 (%)	η_{sp}/C	硬化性 PPE	TAIC	開始剤	
実施例 1		アリル	0.6	0.59	90	10	3	○
実施例 2			4	0.60				○
実施例 3			10	0.61				○
実施例 4			19	0.47				○
実施例 5			30	0.45				○
実施例 6			51	0.43				○
実施例 7			78	0.40				○
比較例 1			0	0.57				×
比較例 2			0.05	0.59				×
比較例 3			0.05	0.59				80

- 68 -

- 510 -

- 509 -

実施例 8~11

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の代数的な例として、表3に示すようなプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルを合成した。合成法の代

表例として実施例8と実施例9について説明する。

実施例8では、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.40である実施例1と同じ多官能ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) 350gをTHF 7.0 lに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5モル/l、ヘキサン溶液)580ccを加えて窒素雰囲気下、40℃で7時間反応させた。続いてプロパルギルプロマイド103gを加え、40℃のままさらに20分反応させた。最後に水 2.8 lとメタノール 2.8 lの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を4回繰り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のプロパルギル基置換多官能ポリフェニレンエーテルを得た。¹H-NMRにより求めたプロパルギル基の平均置換率は7%で

あった。また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C は0.39であった。

実施例9では多官能ポリフェニレンエーテルにこのアリル基置換多官能ポリフェニレンエーテル220gをクロロホルム 5.0 lに溶解させ、臭素12ccを加えて室温で30分間攪拌した。反応混合物をメタノール10 lに注いでポリマーと析出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返して、80℃で14時間真空乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物をTHF 8.0 lに溶解させ、-15℃で冷却し全量をTHF 8.0 lに溶解させ、-15℃で冷却した。ここへ臭素雰囲気下にリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液(1.2モル/l)400ccを加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール10 lに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を4回繰り返して、80℃で14時間真空乾燥させた。得られたポリマーの¹H-NMRを測定したところ、もとのアリル基はすべてプロパルギル基に置換されており、その置換率は13%であった。30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で

* ○.....外観に変化はなかった。
×.....膨れ、反りが認められた。

硬化温度 (℃)	クロロホルム抽出性 PPE樹脂組成物中 TAICの 百分率生成比 (%)	ガラス転移温度 (℃)	熱重量増加 (%)	熱重量減少 (%)	熱重量正誤 (%)	熱重量正誤 (%)	
						熱重量正誤 (%)	熱重量正誤 (%)
比較例3	280	2.2	2.1	2.0	2.6	1.0×10 ⁻³	2.6
比較例2	280	2.1	0.28	212	23.1	1.0×10 ⁻³	2.6
比較例1	280	2.0	0.26	208	24.5	1.0×10 ⁻³	2.6
実施例7	280	1.7	0.12	200	5.0	2.0×10 ⁻³	2.7
実施例6	280	1.3	0.16	207	8.1	2.0×10 ⁻³	2.7
実施例5	280	0.9	0.29	203	9.7	1.5×10 ⁻³	2.6
実施例4	280	1.5	0.23	201	8.2	1.0×10 ⁻³	2.6
実施例3	280	0.8	0.16	220	9.1	1.0×10 ⁻³	2.6
実施例2	280	1.3	0.22	225	8.9	1.0×10 ⁻³	2.6
実施例1	280	3.0	0.19	232	10.3	1.0×10 ⁻³	2.6

表 2 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (1)

測定した粘度数は 0.41 であった。
実施例10および11では実施例8と同じ方法でポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表3に示すようにプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルとTAICおよび開始剤として日本油樹脂製パーヘキシン25Bを用い、実施例1~7とまったく同じ方法で合成を行った。いずれもべたつきのない表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例1~7と同じ方法でプレスした。硬化条件は 200℃×1時間である。硬化物の物性測定も実施例1~7と同じ方法に準じた。結果を表4にまとめた。いずれもプレスの成形性は極めて良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性と耐湿熱性も優れた結果を示した。

また硬化物の構造を確認するために実施例1~7と同様にFT-IR (塩酸区画法) およびクロロホルム抽出物の¹H-NMRを測定した。FT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方¹H-NMRの測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造およびTAICが確認された。

比較例 4, 5

表3に示した様に、比較例4としてプロパルギル基の平均置換率が0.05%のポリフェニレンエーテル(実施例8と同じ方法で合成)を用いて実施例8~11と同じ操作を行った。しかしながらフィルムは、硬化後の耐トリクロロエチレン性に共に劣るであった。

また比較例5として、実施例10においてプレス条件を 320℃、2時間に変えて熱硬化を行った。得られた硬化物は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量が0%であったが、非常に耐く使用に耐えるものではなかった。

複合材料は表面の平滑性に優れ、へたつきのないものであった。また至適で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れていた。

実施例12、14～16についてもまったく同様に行った。実施例17、18では自付48g/㎡のガラスクロスを用いて基材の重量百分率が30%の硬化性複合フェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例17～19では、それぞれ実施例8～10と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例19を代表例にとりその複合化の方法を説明する。

アクリル系の平均重合率が10%、粘度数 η_{sp}/C が0.61であるアクリル系置換PPE - 200g、TAIC 22.2g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-エチルパーオキシ)ヘキシン-3(日本触媒製)型パーヘキシン25B)6.7gをトリクロロエチレン 1.0gに溶解させた。この溶液に自付 105g/㎡のガラスクロスを通過して溶液を行い、23℃で12時間固め、さらに80℃で8時間真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラスクロスの重量百分率は50%であった。この硬化性

実施例12～18
硬化性複合材料

表5に示した如くアクリル系置換ポリフェニレンエーテルと基材との複合化を行った。実施例12～18では、それぞれ実施例2～6と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例17～19では、それぞれ実施例8～10と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例19を代表例にとりその複合化の方法を説明する。

アクリル系の平均重合率が10%、粘度数 η_{sp}/C が0.61であるアクリル系置換PPE - 200g、TAIC 22.2g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-エチルパーオキシ)ヘキシン-3(日本触媒製)型パーヘキシン25B)6.7gをトリクロロエチレン 1.0gに溶解させた。この溶液に自付 105g/㎡のガラスクロスを通過して溶液を行い、23℃で12時間固め、さらに80℃で8時間真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラスクロスの重量百分率は50%であった。この硬化性

1. 耐トリクロロエチレン性
樹脂を除去した樹脂体、または硬化複合材料を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外觀の変化を目視により観察した。

重量増加率
= $\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$

煮沸前の重さ

2. 耐電率、耐電正波

1 MHz で測定を行った。

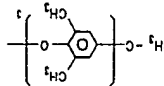
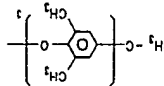
3. ハンダ耐熱性

樹脂を除去した樹脂体、または硬化複合材料を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外觀の変化を目視により観察した。

4. 耐溶剤耐熱性

樹脂体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、樹脂面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さ

5 硬化性複合材料 (1)

実施例12 実施例13 実施例14 実施例15 実施例16 実施例17 実施例18 実施例19		Q	置換基	置換率 (%)	η_{sp}/C 硬化性	樹脂組成 (重量%)			硬化性											
						TAIC 開始剤														
						種類	重量%	材												
フェニル		4	0.60	10	0.61	0.47	0.45	0.43	7	0.39	13	0.41	19	0.35	90	10	3	石炭クロス	30	○
																		ガラスクロス	30	○
																		ガラスクロス	30	○
																		ガラスクロス	50	○
																		ガラスクロス	50	○
																		ガラスクロス	50	○
																		ガラスクロス	50	○
																		ガラスクロス	50	○
																		ガラスクロス	50	○
																		ガラスクロス	50	○

特開平 4-88055(27)

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性塗層剤等が挙げられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁護士 野崎 謙 也